Zur Kenntnis der Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Salzen sauerstoffhaltiger Mineralsäuren

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen

Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Carl Brandenburg

aus Angermünde

Tag der Promotion: 6. November 1939

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1939

Buchdruckerei und Verlag Rudolph Pfau, Berlin NW 7, Luisenstraße 21.

N 70

Referenten:

Prof. Dr. P. Baumgarten

Prof. Dr. E. Tiede

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Allgemeiner Teil	5
Experimenteller Teil	20
Beschreibung des Apparates	20
Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Kaliumpyrophosphat	22
Thermischer Abbau des Reaktionsgemisches	24
Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Kaliummetaphosphat	27
Thermischer Abbau des Reaktionsgemisches	28
Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit tertiärem Kaliumorthophosphat	29
Thermischer Abbau des Reaktionsgemisches	31
Die durch Zusammenschmelzen von Kaliumpyrosulfat bzw. Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd erhaltenen Produkte	32
Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Natriumcarbonat	35
Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Kaliumcarbonat	36
Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Kaliumdithionat und Kaliumthiosulfat	37
Umsetzung mit Schwefeltrioxyd von Kaliumpersulfat	38

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543927_0045

Allgemeiner Teil.

Schwefeltrioxyd lagert sich auf Grund seines koordinativ ungesättigten Charakters an die verschiedensten Verbindungen an. Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht auch sein Verhalten gegenüber Salzen. Als bekanntestes Beispiel dieser Art kann wohl die Anlagerung von Schwefeltrioxyd an Sulfate gelten, wobei es zur Bildung von Pyrosulfaten kommt.

Auch andere Salze sind in bezug auf diese Reaktionsfähigkeit untersucht worden, so z. B. Fluoride, Chloride und schließlich auch einige Salze sauerstoffhaltiger Säuren, wie Nitrate, Nitrite und Persulfate.[1]

Hinsichtlich ihrer chemischen Natur sind bisher nur bei den Anlagerungsprodukten von Schwefeltrioxyd an Sulfate und Fluoride bestimmte Vorstellungen entwickelt worden. Hiernach liegen in den Sulfat-Anlagerungsprodukten Salze der Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, und in den Fluorid-Anlagerungsprodukten Salze der Fluorsulfonsäure, FSO_3H, vor. Es handelt sich also um Säuren, die auch in freiem Zustand bekannt sind.

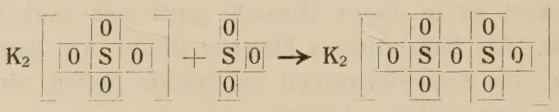
Schon beim Chlorid liegen die Verhältnisse insofern anders, als dieses gleich zwei Moleküle Schwefeltrioxyd aufnimmt. Es kommt also nicht, wie man eigentlich nach dem Verhalten der Fluoride erwarten sollte, zur Bildung von Salzen der Chlorsulfonsäure, $ClSO_3H$. Nach Traube soll es sich bei der genannten Verbindung um ein Salz der Pyrochlorsulfonsäure, ClS_2O_6H, handeln, die aber selbst bisher nicht bekannt ist.

Eine Deutung der in den Anlagerungsverbindungen des Schwefeltrioxydes vorliegenden chemischen Bindung läßt sich auf Grund der modernen Elektronentheorie der Valenz geben. Hiernach ist der Schwefel im Schwefeltrioxyd koordinativ ungesättigt und besitzt nur ein Elektronensextett, [2] Er ist somit bestrebt,

1. Traube: B. 46, 2522 (1913).
2. Sidgwick: The Electronic Theory of Valency (1927); Lewis: Die Valenz und der Bau der Atome (1927).

seine Elektronenlücke durch Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar eines Atoms einer anderen Verbindung zu ergänzen und die Achterschale, die stabile Edelgaskonfiguration, auszubilden.

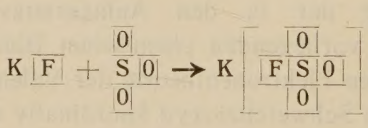
Auf Grund dieser Anschauungen nimmt man z. B. bei Kaliumpyrosulfat[3] an, daß hierin Schwefeltrioxyd mit seiner Elektronenlücke an ein einsames Elektronenpaar eines Sulfat-Sauerstoff-Atoms gebunden ist, wie das folgende Schema verdeutlichen mag:



In diesem Schema sind die Elektronenformeln in der von Baumgarten[4] angegebenen Schreibweise verwendet worden. Die neue Schreibart, nach der das Punktpaar der üblichen Lewis'schen Elektronenformeln durch einen dem Punktpaar gleichgestellten Strich ersetzt wird, ist übersichtlicher und leichter schreibbar.

Wie aus der Elektronenformel des Kaliumpyrosulfates zu ersehen ist, sind die beiden Schwefelatome in dieser Verbindung energetisch vollkommen gleichberechtigt. Das würde also besagen, daß beim thermischen Abbau des Pyrosulfates zum normalen Sulfat sowohl das angelagerte Schwefeltrioxyd als auch das dem ursprünglichen Sulfat gehörige gleich leicht abgespalten werden kann.

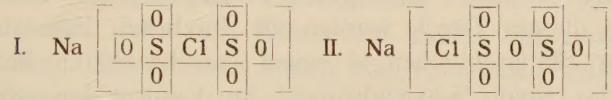
Aehnliche Ueberlegungen gelten auch für die Konstitution von Fluorsulfonaten. Auch bei deren Bildung lagert sich Schwefeltrioxyd mit seiner Elektronenlücke an ein einsames Elektronenpaar an, das hier dem Fluorion angehört.



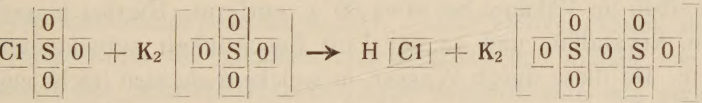
Auch die Existenzmöglichkeit des Anlagerungsproduktes von Schwefeltrioxyd an Natriumchlorid, $NaCl \cdot 2SO_3$, welches gleich

3. P. Baumgarten: B. 64, 1503 (1931).
4. P. Baumgarten: B. 70, 2500 (1937) — B. 71, 2600 (1938).

zwei Moleküle Schwefeltrioxyd enthält, läßt sich am besten mit Hilfe der eben entwickelten Anschauungen erklären. Wegen des Vorhandenseins von zwei Molekülen Schwefeltrioxyd in dieser Verbindung lassen sich für sie zwei Elektronenformulierungen voraussehen. Nach der einen hat eine Anlagerung der beiden Schwefeltrioxydmoleküle an je ein einsames Elektronenpaar des Chlorions stattgefunden (Formel I), während nach der anderen sich erst ein Schwefeltrioxydmolekül an ein einsames Elektronenpaar des Chlorions und das zweite sich darauf an ein einsames Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms der zunächst entstandenen Verbindung angelagert hat (Formel II).



Welche der beiden Elektronenformeln als die richtige anzusehen ist, kann ohne weiteres nicht entschieden werden. Als wahrscheinlicher ist wohl Formel II anzunehmen, da aus allen chemischen Reaktionen mit Schwefeltrioxyd dessen bevorzugte Anlagerung an ein einsames Elektronenpaar von Sauerstoffatomen zu erkennen ist. Als eindrucksvollstes Beispiel dieser Art kann wohl das chemische Verhalten von Chlorsulfonsäure gegenüber Kaliumsulfat[5] gelten, wobei es zur Bildung von Kaliumpyrosulfat und Salzsäure kommt.



Dieser Reaktionsverlauf läßt klar erkennen, daß eine sauerstoffhaltige Verbindung wie Sulfat befähigt ist, dem Chlor in der Chlorsulfonsäure das mit ihm verbundene Schwefeltrioxyd zu entreißen.

5. H. Schiff: Lieb. Ann. 126, 168 (1863).

Diese bevorzugte Reaktionsfähigkeit von Schwefeltrioxyd mit einsamen Elektronenpaaren von Sauerstoffatomen läßt erwarten, daß außer den Sulfaten auch andere sauerstoffhaltige Salze Schwefeltrioxyd addieren können.

Beobachtungen dieser Art wurden bereits von Baumgarten[6] gemacht. Er zeigte, daß einige sauerstoffhaltige Salze, wie z. B. Phosphate, Carbonate und Perchlorate, beim Einleiten von dampfförmigem Schwefeltrioxyd in ihre wäßrigen Lösungen leichter Schwefeltrioxyd aufnehmen als das als Lösungsmittel verwandte Wasser. Die entstandenen Anlagerungsprodukte erwiesen sich gegen Wasser einigermaßen beständig, so daß ihre Existenz in den wäßrigen Lösungen wahrscheinlich gemacht werden konnte.

In vorliegender Arbeit wurde nun das Verhalten von Schwefeltrioxyd gegen die festen, wasserfreien sauerstoffhaltigen Salze untersucht. Zu diesem Zweck wurden die fraglichen Substanzen im Glas- oder Platinschiffchen in einem verschließbaren Reaktionsrohr, in das zuvor Schwefeltrioxyd im Vakuum hineindestilliert wurde, zur Reaktion gebracht. Das überschüssige, nicht in Reaktion getretene Schwefeltrioxyd konnte bei bestimmten Temperaturen durch Schwefelsäure im Vakuum absorbiert werden. Der benutzte Apparat gestattete, sämtliche Operationen unter Ausschluß von Feuchtigkeit auszuführen.

Zunächst wurde das Verhalten von Schwefeltrioxyd gegenüber den wasserfreien Kaliumsalzen von Pyro-, Meta- und Orthophosphorsäure untersucht. Alle drei Phosphate reagierten lebhaft unter Wärmeentwicklung, wobei die Reaktionsprodukte sich verflüssigten. Um zu Produkten definierter Zusammensetzung zu kommen, wurde erst das in dem flüssigen Reaktionsprodukt locker gebundene oder vielleicht auch nur gelöste Schwefeltrioxyd durch Abtreiben im Vakuum bei etwa 80° C entfernt. Hierbei hinterblieben feste, krystalline und an der Luft Feuchtigkeit aufnehmende Produkte. Da diese durch Wasser, in welchem sie sich leicht und unter starker Erwärmung lösten, Hydrolyse erlitten, so konnten sie daraus durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden. Nichtwäßrige Lösungsmittel, wie z. B. Alkohole, konnten ebenfalls nicht zur Reinigung der erhaltenen Substanzen herangezogen werden, und zwar wegen des in den letzteren enthaltenen reaktionsfähigen Schwefeltrioxydes. Aus diesem Grunde wurden die Reaktionsprodukte nach

6. P. Baumgarten: B. 67, 1103 (1934).

gewichtsmäßiger Bestimmung der aufgenommenen Menge Schwefeltrioxyd ohne weiteres analysiert. Die hierbei sich ergebenden Analysenwerte stimmen mit den unter Berücksichtigung des aufgenommenen Schwefeltrioxydes errechneten überein.

Es wurden bei sämtlichen untersuchten Phosphaten stets mehrere Moleküle Schwefeltrioxyd auf ein Molekül des in Reaktion getretenen Phosphates aufgenommen. Nach den oben entwickelten Anschauungen sollte sich hierbei das Schwefeltrioxyd an die Sauerstoffatome der Phosphate addieren. Die gebildeten Produkte müßten daher bei der Hydrolyse, ähnlich wie Pyrosulfat, ihr Schwefeltrioxyd als Schwefelsäure wieder abspalten und das ursprüngliche Phosphat zurückbilden. Im Falle des Anlagerungsproduktes von Schwefeltrioxyd an Kaliumorthophosphat sollte also nach erfolgter Hydrolyse Orthophosphat zurückgebildet werden. Die wäßrige Lösung müßte daher mit Silbernitrat gelbes Silberorthophosphat fallen lassen. Statt dessen erhielt man aber einen weißen Niederschlag, der nur Silbermeta- oder pyrophosphat sein konnte. Dieser Befund zeigt also, daß das Phosphat bei der Reaktion mit Schwefeltrioxyd eine, über die ursprüngliche Anlagerung hinaus, weitergehende Umwandlung erfahren haben muß.

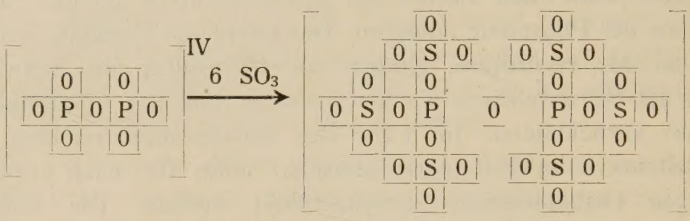
Um nun einen näheren Einblick in den Reaktionsverlauf zwischen Phosphat und Schwefeltrioxyd zu erhalten, wurde, da die gewöhnlichen analytischen Hilfsmittel versagten, die Röntgenanalyse der festen Substanz herangezogen. Sämtliche Phosphat-Schwefeltrioxyd-Anlagerungsprodukte ergaben Debge-Scherrer-Aufnahmen. Bei einem Vergleich ihrer Linien fand man die augenfällige Tatsache, daß alle Anlagerungsprodukte die gleichen typischen Linien aufwiesen. Es mußte also in ihnen die gleiche Substanz enthalten sein. Diese erwies sich als das kürzlich von Baumgarten und Thilo gefundene Kaliumdipyrosulfat $K_2S_3O_{10}$.[7] Das Debyeogramm dieser Verbindung zeigte die gleichen charakteristischen Linien wie die Aufnahmen der Schwefeltrioxyd-Anlagerungsprodukte der genannten Phosphate. Auf Grund dieser Feststellungen müssen also die drei Phosphate bei ihrer Reaktion mit Schwefeltrioxyd eine ähnliche zu Dipyrosulfat führende Umwandlung erfahren haben.

Wir wollen zunächst das Anlagerungsprodukt des Kaliumpyrophosphates betrachten. Dieses nimmt bei der in Rede stehenden Umsetzung sechs Moll. Schwefeltrioxyd auf ein Mol.

7. Baumgarten und Thilo: B. 71, 2596 (1938).

Pyrophosphat auf. Das von diesem Produkt erhaltene Röntgendiagramm zeigt die typischen Linien des Kaliumdipyrosulfates.

Zur Klärung des Reaktionsverlaufes muß wohl angenommen werden, daß die zunächst in Reaktion tretenden Schwefeltrioxydmoleküle sich an je ein einsames Elektronenpaar je eines Sauerstoffatomes des Pyrophosphations anlagern.



In dem sich primär bildenden Anlagerungsprodukt obiger Formel sind, wie man leicht sieht, die Schwefel- und Phosphoratome tetraedrisch von je vier Sauerstoffatomen umgeben. In diesem Gebilde scheint nun das Sulfattetraeder energetisch stabiler zu sein, so daß seine Abspaltung leicht eintreten kann. Da nun das Pyrophosphation vier negative Ladungen besitzt, so besteht für zwei Sulfattetraeder die Möglichkeit einer Loslösung. Ob diese nun gleich bei Reaktionsbeginn erfolgt, scheint unwahrscheinlich. Man muß vielmehr auf Grund der schon erwähnten Versuche von Baumgarten, nach denen beim Einleiten von dampfförmigem Schwefeltrioxyd in wäßrige Phosphat-Lösungen Produkte von ähnlich sulfonierender Wirkung wie Pyrosulfat entstehen, vermuten, daß erst zumindest an ein bis zwei Sauerstoffatome Schwefeltrioxyd unter Bildung stabiler Verbindungen addiert wird. Bei Eintritt weiteren Schwefeltrioxydes ist dann infolge der Lockerung der ursprünglichen Pyrophosphat-Bindungen die Möglichkeit zur Sulfatabspaltung gegeben. Das hierbei entstehende Sulfat und auch das andere Spaltstück, das als eine Verbindung von Phosphorpentoxyd mit Schwefeltrioxyd anzusehen ist, werden schließlich noch mit überschüssigem Schwefeltrioxyd weiterreagieren.

Wie bekannt, kann Kaliumsulfat bis zu sieben Moll. Schwefeltrioxyd aufnehmen,[8] von denen jedoch nur zwei Moll. so fest ge-

8. Weber: B. 17, 2498 (1884).

bunden sind, daß sie bei 80°, der Austreibungstemperatur des überschüssigen Schwefeltrioxydes, nicht abgegeben werden.[9] Auch Phosphorpentoxyd vermag bis zu drei Moll. Schwefeltrioxyd aufzunehmen,[10] die allerdings schon bei 80° abgespalten werden. Unter den Bedingungen der Herstellung der Anlagerungsprodukte, die zum Schluß bis auf etwa 80 bis 100° erhitzt wurden, darf also das Phosphorpentoxyd kein Schwefeltrioxyd mehr binden, während Kaliumsulfat zwei Moll. davon zu Dipyrosulfat aufnehmen kann.

Das erhaltene Anlagerungsprodukt muß somit ein Gemisch von Phosphorpentoxyd mit Kaliumdipyrosulfat der Zusammensetzung $2\,K_2S_3O_{10} + P_2O_5$ sein, das sich im Sinne folgender Reaktionsgleichung gebildet hat:

$$K_4P_2O_7 + 6\ SO_3 \longrightarrow 2\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5$$

Diese Annahme steht nicht im Widerspruch zum Röntgenbefund, der nur Linien des Dipyrosulfates zeigt, da das noch im Gemisch enthaltene Phosphorpentoxyd amorph ist. Auch in bezug auf die übrigen Eigenschaften erweist sich das Produkt als ein Gemisch der angegebenen Zusammensetzung. So z. B. ist es hygroskopisch, löst sich in Wasser unter starker Erwärmung, wirkt auf Ammoniak und Pyridin sulfonierend ein und gibt einen weißen Silberphosphat-Niederschlag.

Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches im Vakuum in einer elektrisch geheizten Fischerschen Trockenpistole wurden bei 400° glatt vier Moll. Schwefeltrioxyd abgespalten. Dieser Zerfall kann nicht eine einfache Zersetzung von Dipyrosulfat zu Sulfat unter Schwefeltrioxyd-Abgabe sein, da hierbei als Zwischenstufe Kaliumpyrosulfat auftreten müßte, das jedoch bei 400° beständig ist. Außerdem ist die beim thermischen Abbau erhaltene Substanz kein Gemisch von Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd, denn sie zerfließt nicht an der Luft und enthält noch reaktionsfähiges Schwefeltrioxyd, wie ihr Verhalten gegen Pyridin zeigt.

Dieser empfindliche Nachweis[11] beruht auf der Bildung des Schwefeltrioxyd-Additionsproduktes an Pyridin, der N-Pyridinium-Sulfonsäure, $C_5H_5\overset{+}{N} \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$, die durch Alkali leicht zu dem gelbbraunen Enolat des Glutaconaldehyds aufgespalten wird.

---

9. Baumgarten und Thilo: B. 71, 2596 (1938).
10. Weber: B. 19, 3185 (1886) — B. 20, 86 (1887).
11. Baumgarten: B. 59, 1166 (1926) — B. 57, 1926 (1924).

Die Röntgenanalyse konnte zur Strukturklärung des bei 400° erhaltenen Produktes nicht herangezogen werden, da es amorph war.

Zur Erklärung des thermischen Abbaus wird man also annehmen müssen, daß im Schmelzfluß eine Umsetzung zwischen Phosphorpentoxyd und Kaliumdipyrosulfat oder wohl eher dem daraus zunächst durch Schwefeltrioxyd-Abspaltung entstandenen Pyrosulfat stattgefunden hat. Diese kommt nun wohl, wie man auf Grund des Verhaltens des entstehenden Reaktionsproduktes schließen darf, dadurch zustande, daß Phosphorpentoxyd mit einem Mol. Kaliumpyrosulfat nach folgender Reaktionsgleichung reagiert:

$$P_2O_5 + K_2S_2O_7 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ SO_3$$

Da in dem zur Reaktion gebrachten Präparat ein Gemisch von einem Mol. Phosphorpentoxyd und zwei Moll. Dipyrosulfat vorgelegen hat, so muß das bei 400° unter Abspaltung von vier Moll. Schwefeltrioxyd entstandene Produkt, entsprechend der Bruttogleichung:

$$P_2O_5 + 2\ K_2S_3O_{10} \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7 + 4\ SO_3,$$

neben zwei Moll. Metaphosphat noch ein Mol. Kaliumpyrosulfat enthalten. Auf das Pyrosulfat sind auch die sulfonierenden Eigenschaften zurückzuführen.

Die Bildung von Kaliummetaphosphat ist deshalb als wahrscheinlich anzunehmen, da das entstandene Gemisch eigentümliche Fällungsverhinderungen beim Sulfat-Nachweis zeigt, die nur auf ein polymeres Metaphosphat zurückgeführt werden können. Versetzt man nämlich die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des bei 400° entstandenen Gemisches mit Bariumchlorid-Lösung, so tritt keine Fällung ein. Diese erfolgt erst nach längerem Stehen bzw. längerem Kochen.

Als Beweis für diese Annahme wurde ein Kaliummetaphosphat unter Bedingungen, die den obigen vergleichbar sind, durch Zusammenschmelzen von zwei Moll. Kaliumnitrat mit einem Mol. Phosphorpentoxyd bei 400° hergestellt. Löst man dieses zusammen mit Kaliumsulfat, so erhält man eine Lösung, welche die gleichen Erscheinungen der Fällungsverhinderung von Bariumsulfat zeigt.

Nach obigem sollte man auch zu einem gleichen Produkt ($2\,KPO_3 + K_2S_2O_7$) gelangen, wenn zwei Moll. Kaliumpyrosulfat oder auch Kaliumsulfat direkt mit einem Mol. Phosphorpentoxyd

bei 400° zusammengeschmolzen werden. Dipyrosulfat hierzu zu benutzen, wäre überflüssig, da es schon bei 150° (s. Fußnote 9, S. 11) ein Mol. Schwefeltrioxyd abgibt.

Die eben erörterte Umsetzung tritt auch tatsächlich sowohl unter Verwendung von Pyrosulfat wie auch Sulfat ein, und man erhält in beiden Fällen ein amorphes glasiges Produkt von gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften, das mit dem bei 400° aus dem Pyrophosphat-Schwefeltrioxyd-Produkt erhaltenen übereinstimmt.

$$2\ K_2S_2O_7 + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7 + 2\ SO_3$$
$$2\ K_2SO_4 + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7$$

Bei Einsatz von Kaliumpyrosulfat gehen erwartungsgemäß zwei Moll. Schwefeltrioxyd flüchtig.

Das eben besprochene bei 400° entweder durch thermischen Abbau des Gemisches $P_2O_5 + 2\,K_2S_3O_{10}$ oder durch Zusammenschmelzen von Pyrosulfat bzw. Sulfat mit Phosphorpentoxyd erhaltene Gemisch $2\,KPO_3 + K_2S_2O_7$ geht bei Einwirkung von Schwefeltrioxyd wieder in das Gemisch von Kaliumpyrosulfat und Phosphorpentoxyd über, entsprechend den gleich zu schildernden Beobachtungen an Kaliummetaphosphat.

Auf Grund der bisher gebrachten Versuchsergebnisse lassen sich die erörterten chemischen Wechselbeziehungen durch folgendes einfaches Schema wiedergeben:

$$K_4P_2O_7 + 6\ SO_3 \longrightarrow 2\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5 \rightleftarrows K_2S_2O_7 + 2\ KPO_3 + 4\ SO_3$$

Dem Kaliumpyrophosphat in seinem Verhalten gegen Schwefeltrioxyd ganz ähnlich ist Kaliummetaphosphat. Es reagiert mit Schwefeltrioxyd unter Bildung eines Produktes mit 1,5 Moll. Schwefeltrioxyd auf ein Mol. Kaliummetaphosphat. Auch dieses Produkt enthält, wie die Röntgenanalyse zeigt, Kaliumdipyrosulfat und verhält sich ganz entsprechend dem bei der Schwefeltrioxyd-Anlagerung an Pyrophosphat erhaltenen Präparat.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache läßt sich die Reaktion ähnlich wie beim Pyrophosphat in folgender Weise formulieren:

$$2\ KPO_3 + 3\ SO_3 \longrightarrow K_2S_3O_{10} + P_2O_5$$

Das hier vorliegende Gemisch von einem Mol. Dipyrosulfat und einem Mol. Phosphorpentoxyd verhält sich beim Erhitzen auf 400° aber anders als das bei der Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Pyro-

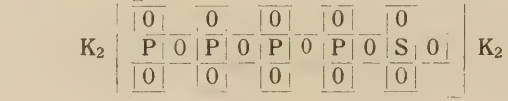
phosphat erhaltene Produkt. Anstatt gemäß der dort gültigen Gleichung:

$$K_2S_3O_{10} + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 3\ SO_3$$

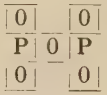
alles Schwefeltrioxyd abzugeben, behält es noch 0,5 Moll. fest gebunden, entsprechend:

$$2\ K_2S_3O_{10} + 2\ P_2O_5 \longrightarrow 4\ KPO_3 \cdot SO_3 + 3\ SO_3$$

Das hierbei entstehende Produkt kann als ein vierfach polymerisiertes Metaphosphat mit einem koordinativ gebundenen Molekül Schwefeltrioxyd aufgefaßt werden. Auch eine weitergehende Polymerisation erscheint möglich, wobei aber immer auf vier Moll. Metaphosphat ein Mol. Schwefeltrioxyd kommt.



Nach der eben gebrachten Elektronenformel kann man das in Rede stehende Produkt auch für ein Anlagerungsprodukt von Phosphorpentoxyd sowohl an Sulfat als auch an ein Dimetaphosphat halten. Das Phosphorpentoxyd würde hier in monomerem Zustand, etwa der Elektronenformel:



entsprechend, vorliegen.

Das verschiedene Verhalten der Gemische $2\,K_2S_3O_{10} + P_2O_5$ und $K_2S_3O_{10} + P_2O_5$ bei 400° kann nur auf das im ersteren nach dem Umsatz:

$$2\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7 + 4\ SO_3$$

noch vorhandene Kaliumpyrosulfat zurückgeführt werden. Kaliumpyrosulfat begünstigt also anscheinend die Schwefeltrioxyd-Abgabe aus der intermediär entstehenden Verbindung: $4\,KPO_3 \cdot SO_3$. Offenbar reagiert das vom Metaphosphat festgehaltene Schwefeltrioxyd mit dem noch vorhandenen Kaliumpyrosulfat unter Bildung von Dipyrosulfat, welches dann in bekannter Weise zerfällt.

Anscheinend das gleiche Anlagerungsprodukt von Schwefeltrioxyd an Metaphosphat entsteht auch, wenn ein Mol. Phosphorpentoxyd mit einem Mol. Kaliumpyrosulfat bei 400° zusammengeschmolzen wird. Man gelangt dabei zu einem Produkt, das auch noch 0,4 Moll. Schwefeltrioxyd enthält.

Als drittes Phosphat wurde Kaliumorthophosphat in seinem Verhalten gegenüber Schwefeltrioxyd untersucht. Es erweist sich den beiden anderen Phosphaten sehr ähnlich. Kaliumorthophosphat nimmt pro Moll. 4,5 Moll. Schwefeltrioxyd auf und bildet, wie das Röntgendiagramm zeigt, ebenfalls ein Dipyrosulfat enthaltendes Reaktionsgemisch. Dieses müßte, der Schwefeltrioxyd-Aufnahme entsprechend, aus drei Moll. Kaliumdipyrosulfat und einem Mol. Phophorpentoxyd zusammengesetzt und seine Bildung daher nach der Gleichung:

$$2\ K_3PO_4 + 9\ SO_3 \longrightarrow 3\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5$$

verlaufen sein. Die chemischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes sind daher auch ganz ähnlich denen der Umsetzungsprodukte von Meta- und Pyrophosphat. So gibt z. B. seine wäßrige Lösung mit Silbernitrat auch nur einen weißen Niederschlag.

Beim thermischen Abbau bei 400° gibt es fünf Moll. Schwefeltrioxyd ab. Das zurückbleibende Produkt mit vier Moll. Schwefeltrioxyd gleicht in seinem chemischen Verhalten einem Gemisch von zwei Moll. Kaliummetaphosphat und zwei Moll. Kaliumpyrosulfat. Seine Bildung dürfte, entsprechend der gleichen Reaktion wie beim Pyrophosphat, nach folgender Reaktionsgleichung vor sich gegangen sein:

$$P_2O_5 + 3\ K_2S_3O_{10} \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ K_2S_2O_7 + 5\ SO_3$$

Das gleiche Reaktionsgemisch erhält man auch beim Zusammenschmelzen von drei Moll. Kaliumpyrosulfat mit einem Mol. Phosphorpentoxyd bei 400°. Es enthält ebenfalls vier Moll. Schwefeltrioxyd und entspricht seinen chemischen Reaktionen nach vollkommen dem oben erwähnten Gemisch:

$$P_2O_5 + 3\ K_2S_2O_7 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ K_2S_2O_7 + 2\ SO_3$$

Im Anschluß an die eben gemachten Erörterungen soll noch kurz das Verhalten der drei Gemische $2\ KPO_3 + K_2S_2O_7$, $2\ KPO_3 \cdot 0{,}5\ SO_3$ und $2\ KPO_3 + 2\ K_2S_2O_7$, die gemäß folgender Gleichungen entstehen,

I. $K_4P_2O_7 + 6\ SO_3 \longrightarrow P_2O_5 + 2\ K_2S_3O_{10} \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7 + 4\ SO_3$

II. $P_2O_5 + 2\ K_2S_2O_7 \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7 + 2\ SO_3$

III. $P_2O_5 + 2\ K_2SO_4 \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7$

IV. $2\ KPO_3 + 3\ SO_3 \longrightarrow P_2O_5 + K_2S_3O_{10} \longrightarrow 2\ KPO_3 \cdot 0{,}5\ SO_3 + 2{,}5\ SO_3$

V. $P_2O_5 + K_2S_2O_7 \longrightarrow 2\ KPO_3 \cdot 0{,}4\ SO_3 + 1{,}6\ SO_3$

VI. $2\ K_3PO_4 + 9\ SO_3 \longrightarrow P_2O_5 + 3\ K_2S_3O_{10} \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ K_2S_2O_7 + 5\ SO_3$

VII. $P_2O_5 + 3\ K_2S_2O_7 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ K_2S_2O_7 + 2\ SO_3$

beim Glühen besprochen werden.

Das aus dem Metaphosphat nach Gleichung IV erhaltene Reaktionsprodukt und auch das, welches man nach V durch Zusammenschmelzen von einem Mol. Kaliumpyrosulfat und einem Mol. Phosphorpentoxyd bei 400° erhält, geben beim Glühen ihr gesamtes Schwefeltrioxyd ab und hinterlassen Metaphosphat, so daß man als Bruttogleichung die folgende anzunehmen hat:

$$P_2O_5 + K_2S_2O_7 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ SO_3$$

Das nach Schema I erhaltene Reaktionsgemisch und auch das nach II und III durch direktes Zusammenschmelzen von zwei Moll. Pyrosulfat bzw. Sulfat und einem Mol. Phosphorpentoxyd hergestellte geben beim gleichen Glühversuch ihr Schwefeltrioxyd bis auf 0,76 Moll. ab, während das nach Gleichung VI gewonnene ebenso wie das nach VII aus drei Moll. Pyrosulfat und einem Mol. Phosphorpentoxyd bei 400° erhaltene noch 1,7 Moll. Schwefeltrioxyd behält.

Auf Grund dieser Versuche ist zu schließen, daß beim Glühen von Gemischen, die nach Gleichung I, II und III entstehen, unter langsamer Schwefeltrioxyd-Abspaltung schließlich Pyrophosphat gebildet wird.

$$2\ KPO_3 + K_2S_2O_7 \longrightarrow K_4P_2O_7 + 2\ SO_3$$

Bei den nach Gleichung VI und VII entstandenen Mischungen, in denen ein Mol. Pyrosulfat mehr entstanden ist, muß daher beim Glühen ein Mol. Schwefeltrioxyd als Kaliumsulfat zurückbleiben.

$$2\ KPO_3 + 2\ K_2S_2O_7 \longrightarrow K_4P_2O_7 + K_2SO_4 + 3\ SO_3$$

Die oben gemachten Ueberlegungen werden übrigens dadurch gestützt, daß beim Glühen von Pyrosulfat mit gewöhnlichem Metaphosphat die gleichen Ergebnisse erhalten werden.

Außer den Phosphaten wurden in vorliegender Arbeit auch noch andere sauerstoffhaltige Salze in bezug auf ihr chemisches Verhalten gegen Schwefeltrioxyd untersucht. Die Versuche zeigten

alle einen ähnlichen Reaktionsverlauf, wie wir ihn bei den Phosphaten kennengelernt haben. Besonders einfach gestaltet sich die Untersuchung bei den Carbonaten, weil sich hierbei das Säureanhydrid, Kohlendioxyd, aus dem Reaktionsgemisch verflüchtigt und reine Sulfat-Anlagerungsprodukte zurückbleiben.

Bei Anwendung von Kaliumcarbonat z. B. konnte folgender Reaktionsverlauf festgestellt werden:

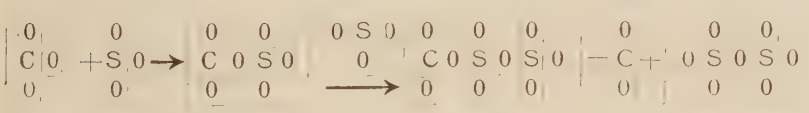
$$K_2CO_3 + 3\ SO_3 \longrightarrow K_2S_3O_{10} + CO_2$$

Auf diese Weise wurde aus Kaliumcarbonat in direkter Reaktion mit Schwefeltrioxyd Kaliumdipyrosulfat erhalten. Aus Natriumcarbonat entsteht hierbei nur das einfache Pyrosulfat:

$$Na_2CO_3 + 2\ SO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_7 + CO_2$$

Im Vergleich zu diesen Umsetzungen der Carbonate verlaufen die entsprechenden Reaktionen von Sulfaten mit Schwefeltrioxyd bedeutend träger. So gibt beispielsweise Natriumsulfat unter den gleichen Bedingungen, wie besonders festgestellt wurde, nur eine Aufnahme von 0,3 Moll. Schwefeltrioxyd, also keineswegs eine quantitative Umsetzung zum Pyrosulfat.

Die leichte Bildung der Pyrosulfate aus den Carbonaten kann man ähnlich den entsprechenden Phosphat-Reaktionen erklären. Auch bei den Carbonaten lagert sich wohl zunächst Schwefeltrioxyd an ein Sauerstoffatom eines Carbonations an (Dafür spricht, daß beim Umsatz von Schwefeltrioxyd mit Carbonaten in wäßriger Lösung sulfonierende Wirkungen festgestellt werden konnten.) (s. Fußnote 6, S. 8). Darauf lagert sich ein weiteres Mol. Schwefeltrioxyd an, offenbar an ein Sauerstoffatom des schon addierten ersten Schwefeltrioxyd-Moleküls. Die entstehende Verbindung ist instabil und zerfällt unter Abspaltung von Kohlendioxyd:



Bei der Reaktion der Carbonate mit Schwefeltrioxyd wurde die Anwesenheit von Feuchtigkeit und somit die Bildung von Schwefelsäure, die ja Kohlensäure sowieso verdrängen müßte besonders ausgeschlossen. Zunächst wurde das schon mit Substanz

beschickte Reaktionrohr vor dem Hineindestillieren von Schwefeltrioxyd eine Stunde lang bei 120° im Vakuum in Verbindung mit eisgekühlter 96-proz. Schwefelsäure belassen und so nochmals getrocknet. Darauf wurde das Schwefeltrioxyd, das sonst aus dem Oleum direkt in das Reaktionsrohr hineindestilliert wurde, in einer besonderen Vorlage kondensiert und dann erst in das Reaktionsrohr hineindestilliert. Da trotz dieser Vorsichtsmaßnahme die oben besprochene Reaktion unter Abspaltung von Kohlendioxyd eintrat, so wäre demnach eine Einwirkung von Wasser eigentlich nicht anzunehmen. Es ist hierbei aber zu beachten, daß schon Spuren Feuchtigkeit eine Kohlendioxyd-Abgabe gewissermaßen katalytisch beschleunigen können. Dies ist leicht einzusehen, da die schon durch Spuren von Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Kohlensäure, H_2CO_3, sofort wieder in das Anhydrid und Wasser zerfällt, und dieses immer wieder mit Schwefeltrioxyd Schwefelsäure bilden kann.

Dem Verhalten der Carbonate ganz ähnlich erweisen sich Sulfit, Dithionat und Thiosulfat. Die beiden ersteren spalten bei der Reaktion mit Schwefeltrioxyd Schwefeldioxyd ab. Beim Thiosulfat wird daneben auch Schwefel frei, der zunächst mit dem vorhandenen Schwefeltrioxyd unter Bildung von Schwefelsesquioxyd reagiert, dann aber bei der angewandten Temperatur durch das Schwefeltrioxyd weiter zu Schwefeldioxyd oxydiert wird.

Nach diesen Untersuchungen scheint also allgemein festzustehen, daß sauerstoffhaltige Salze letzten Endes so reagieren, als ob sie aus Metalloxyd und Säureanhydrid aufgebaut wären.

Gegen diese Feststellung sprechen aber Arbeiten von W. Traube über Reaktionen von Schwefelsäureanhydrid mit Persulfaten (s. Fußnote 1, S. 5), wobei an der Luft rauchende echte Additionsprodukte entstehen sollen.

Diese Versuche mit Kaliumpersulfat wurden daher wiederholt. Hierbei wurde durch doppelte Destillation des Schwefeltrioxydes ein Eindringen von Schwefelsäurenebeln aus dem Oleum in das Reaktionsrohr vermieden. Auch wurde durch Wasserkühlung (16°) verhindert, daß durch die Reaktionswärme etwa Sauerstoff aus dem Persulfat abgespalten werden könnte. Das überschüssige Schwefeltrioxyd wurde aus dem Reaktionsprodukt auch nicht wie üblich durch Erhitzen auf 80° entfernt, sondern durch zweitägiges Stehenlassen der Substanz in der Apparatur im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

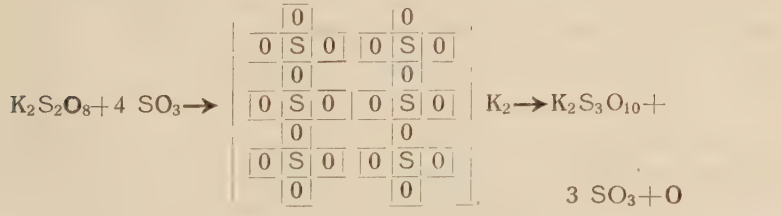
Bei diesen Versuchen erhielt man eine Substanz, die 2,3 Moll. Schwefeltrioxyd aufgenommen hatte, aber, anders als die Traubeschen Präparate, keinen aktiven Sauerstoff mehr enthielt. Das erhaltene Produkt glich äußerlich dem von Traube beschriebenen. Es war hygroskopisch und rauchte an der Luft, gab aber — wie gesagt — keine Reaktion auf aktiven Sauerstoff mehr. Unter Berücksichtigung der Abspaltung von einem Atom Sauerstoff hätte danach ein Mol. Kaliumpersulfat 2,53 Moll. Schwefeltrioxyd aufgenommen.

Bei der Röntgenanalyse erhielt man ein Diagramm, das im wesentlichen die Linien des Kaliumdipyrosulfates zeigte. Nach diesen Befunden kann das Produkt nur nach folgender Reaktion:

$$K_2S_2O_8 + SO_3 \longrightarrow K_2S_3O_{10} + \tfrac{1}{2}\ O_2$$

unter teilweise weiterer Aufnahme lockergebundenen Schwefeltrioxydes durch das Kaliumdipyrosulfat entstanden sein. Damit steht in Uebereinstimmung das Ergebnis, daß beim Ausheizen des Produktes bei etwas erhöhter Temperatur reines Kaliumdipyrosulfat mit einer Gesamtaufnahme (unter Berücksichtigung des verlorengegangenen Sauerstoffs) von 1,17 Moll. Schwefeltrioxyd auf ein Mol. Kaliumsulfat erhalten wurde.

Dieses von den Versuchen von Traube verschiedene Ergebnis ist dadurch bedingt, daß dort unter sehr milden Bedingungen gearbeitet wurde. Das Schwefeltrioxyd reagierte dabei nur langsam mit dem Kaliumpersulfat, so daß sich zunächst etwa zwei Moll. anlagern konnten. In der in vorliegender Arbeit beschriebenen Apparatur war die Umsetzung weit energischer. Das Schwefeltrioxyd reagierte hier fast augenblicklich mit dem Persulfat, wobei unter starker Gasentwicklung dessen Verflüssigung eintrat. Dieses Verhalten spricht dafür, daß gleich mehrere Moleküle Schwefeltrioxyd an ein Mol. Kaliumpersulfat angelagert wurden. Es wird daher ganz ähnlich wie bei den Phosphaten die Abspaltung eines Sulfations und damit ein Zerfall, wie er hier tatsächlich beobachtet wurde, eintreten können.

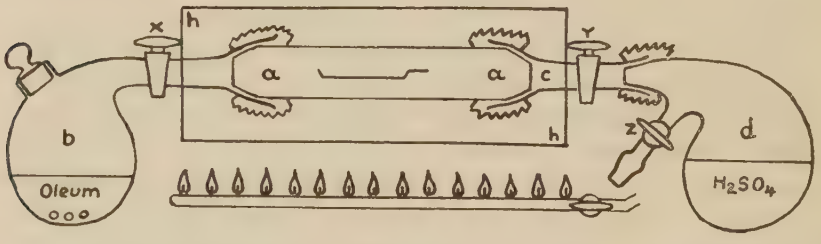


Experimenteller Teil.

Beschreibung der Apparatur.

Die Apparatur, in der die betreffenden Substanzen mit Schwefelsäureanhydrid zur Reaktion gebracht wurden, bestand aus einem Reaktionsrohr (s. Zeichnung), an dessen einem Ende eine durch Glashahn x verschließbare tubulierte Retorte b mittels Normalschliff angesetzt wurde. An das andere Rohrende wurde ein ebenfalls mit Normalschliff versehenes und auch mit einem Glashahn y verschließbares Zwischenstück c angesetzt. Dieses führte über einen weiteren Schliff wiederum in eine Retorte d, die nach Art der Fischerschen Trockenpistole konstruiert war.

Für die Dichtung der Schliffe bereitete zunächst die Wahl eines passenden Schmiermittels einige Schwierigkeit, da dieses gegen Schwefeltrioxyd beständig und gleichzeitig die Apparatur vakuumdicht halten mußte. Als geeignet erwies sich schließlich eine Paste aus 10 Teilen Talkum und 14 Teilen wasserfreier Phosphorsäure.



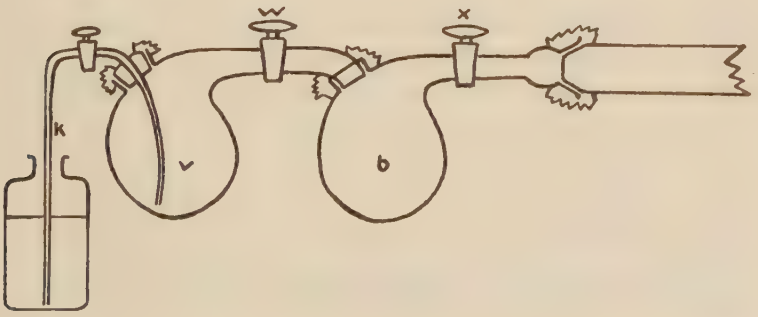
Um auch Reaktionen bei höherer Temperatur vornehmen zu können, wurde ein Heizmantel h um das Reaktionsrohr gelegt. Er bestand aus einem mit Asbest ausgelegten oben offenen Eisenrohr. Die Heizung erfolgte mit einem Reihenbrenner. Die Temperatur wurde im Heizmantel selbst mit einem dem Reaktionsrohr möglichst nahegebrachten Thermometer gemessen.

Bei der Durchführung der Versuche verfuhr man folgendermaßen: Nachdem die Apparatur quantitativ gereinigt, mit Aceton nachgespült und im Trockenschrank bei 100° sorgfältig getrocknet worden war, wurden die Schliffe geschmiert und darauf wurde das

Reaktionsrohr mit der zu untersuchenden in einem Schiffchen befindlichen Substanz beschickt. Um die Apparatur von etwa noch vorhandenen Spuren Luftfeuchtigkeit zu befreien, wurde sie jetzt auf 100° erwärmt, evakuiert und eine Stunde lang in Verbindung mit der mit eisgekühlter Schwefelsäure gefüllten Retorte d belassen. Dann wurde die Retorte b zu einem Viertel mit 70-proz. Oleum gefüllt, wobei zur Vermeidung eines Siedeverzuges noch einige Glasperlen hineingegeben wurden. Man evakuierte die ganze Apparatur auf Wasserstrahlvakuum, verschloß die Hähne y und z und erwärmte die Retorte b im Schwefelsäurebad auf 100 bis 110°. Es destillierte jetzt Schwefeltrioxyd in das Reaktionsrohr hinein. War dieses mit der gewünschten Menge Schwefelsäureanhydrid gefüllt (meistens destillierte man so viel Schwefeltrioxyd hinein, daß der untere Teil des Reaktionsrohres gleichmäßig mit einer etwa 2 mm hohen Schwefeltrioxyd-Schicht bedeckt war), so nahm man das Heizbad weg und schloß nach kurzem Erkaltenlassen Hahn x.

Um das nunmehr beiderseits geschlossene Rohr wurde, sofern die Reaktion bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden sollte, der oben beschriebene Heizmantel gelegt. Nach beendeter Reaktion wurde Hahn y geöffnet, so daß das überschüssige Schwefeltrioxyd von der Schwefelsäure in der Retorte d, die mit Eiswasser gekühlt wurde, absorbiert werden konnte. In den meisten Fällen wurde das Reaktionsrohr hierbei noch auf 80 bis 100° erwärmt, wobei der Heizmantel zweckmäßig noch durch oben aufgelegte Asbestpappe abgeschlossen wurde.

Um zu vermeiden, daß Schwefelsäuretröpfchen mit dem abdestillierenden Schwefeltrioxyd mitgerissen werden könnten, wurde bei einigen Kontrollversuchen vor die Retorte b noch eine Vorlage v geschaltet.



In diese wurde das Oleum mittels eines verschließbaren Kapillarrohres k gesaugt, nachdem die ganze übrige Apparatur evakuiert worden war. Dann wurde das Schwefeltrioxyd durch Erwärmen von v im Schwefelsäurebad in die mit Eiswasser gekühlte Retorte b hineindestilliert. Man schloß nun Hahn w und destillierte schließlich das reine in b befindliche Schwefelsäureanhydrid langsam bei 50° in das Reaktionsrohr hinein.

Die zur Reaktion kommenden Substanzen wurden stets vor und nach der Reaktion in einem Wägeröhrchen, das durch eine Schliffkappe luftdicht verschlossen werden konnte, gewogen.

Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Kaliumpyrophosphat.

Das für die Reaktion verwendete Kaliumpyrophosphat wurde durch Erhitzen von sekundärem Kaliumorthophosphat im Platintiegel auf 500° hergestellt (P gef. 18,6%; ber. 18,78%).

Das so erhaltene Pyrophosphat wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit fein gepulvert und in abgewogener Menge in einem Platinschiffchen zur Reaktion gebracht.

Zum Pulvern wurde hier wie auch später für alle hygroskopischen Substanzen ein von Menzel[12] vorgeschlagener Apparat verwendet. Dieser bestand aus einem 4 cm langen dickwandigen Präparatenglas (gewissermaßen als Reibschale) und einem fast bis auf dessen Boden reichenden Glasstab (als Pistill), der durch einen darüber geschobenen, passend gewählten Gummischlauch mit dem Präparatenglas luftdicht verbunden wurde.

Das Schiffchen wurde in das Reaktionsrohr eingeführt und in dieses, wie eingangs beschrieben, bei gewöhnlicher Temperatur Schwefeltrioxyd hineindestilliert. Es trat dabei sofort Reaktion ein. Unter starker Erwärmung schmolz das Pyrophosphat teilweise zusammen. Nachdem die genügende Menge Schwefeltrioxyd hineindestilliert worden war, wurde das Reaktionsrohr mittels Hahn x verschlossen und nun die Reaktion durch zweistündiges Erwärmen auf 40° zu Ende geführt. Dabei verflüssigte sich der Schiffcheninhalt vollständig zu einer klaren, farblosen Schmelze. Um nach beendigter Reaktion das überschüssige Schwefeltrioxyd zu vertreiben, wurde die Verbindung mit der mit Schwefelsäure gefüllten und mit Eiswasser gekühlten Retorte hergestellt. Zuvor wurde geprüft, ob

12. Menzel, Schulz und Deckert: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 220, 55 (1934).

das Vakuum sich gehalten hatte; anderenfalls wurde erneut auf Wasserstrahlvakuum gebracht. Man beließ das Reaktionsrohr noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, um ein Verspritzen der Reaktionsmasse zu vermeiden, und erhitzte dann zwei Stunden lang auf 80°. Die Apparatur wurde nun geöffnet und das Schiffchen möglichst schnell in das Wägeröhrchen gebracht, worin es nach einiger Zeit zur Wägung kam.

In der eben beschriebenen Weise durchgeführt, wurden bei mehreren Versuchen folgende Schwefeltrioxyd-Aufnahmen ermittelt:

I. $K_4P_2O_7$: 0,3239 g; SO_3-Aufnahme: 0,4664 g. (5,95 Moll. SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$).
II. $K_4P_2O_7$: 0,1334 g; SO_3-Aufnahme: 0,1894 g. (5,87 Moll. SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$).
III. $K_4P_2O_7$: 0,1463 g; SO_3-Aufnahme: 0,2134 g. (6,03 Moll. SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$).
IV. $K_4P_2O_7$: 0,1646 g; SO_3-Aufnahme: 0,2419 g. (6,07 Moll. SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$).
V. $K_4P_2O_7$: 0,2576 g; SO_3-Aufnahme: 0,3696 g. (5,93 Moll. SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$).

Zur Analyse wurde das gesamte Schwefeltrioxyd-Anlagerungsprodukt eines Versuches in Wasser gelöst, auf 100 oder 50 ccm aufgefüllt und davon jeweils ein aliquoter Teil verwendet.

Die Schwefelbestimmung (Fällung als $BaSO_4$) wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Das Phosphat wurde nach einer Kochzeit von 20 Minuten mit Salzsäure (zur vollkommenen Hydrolyse der Metaphosphorsäure) als $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$ bestimmt.

Zur Bestimmung des Kaliums mußte erst die Phosphorsäure nach Hydrolyse als Ferriphosphat entfernt werden.

0,7903 g Substanz (Versuch 1) auf 100 ccm aufgefüllt: 0,2725 g $BaSO_4$ (in 20 ccm); 0,6908 g $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ (in 20 ccm); 0,1666 g K_2SO_4 (in 50 ccm).

0,3228 g Substanz (Versuch II) auf 50 ccm aufgefüllt: 0,1102 g $BaSO_4$ (in 10 ccm); 0,5702 g $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ (in 20 ccm).

0,3597 g Substanz (Versuch III): 0,1532 g K_2SO_4.

	gef.: %	$2\,K_2S_3O_{10} + P_2O_5$	ber.: %
S	23,68; 23,44		23,74
P	7,54; 7,61		7,69
K	18,92; 19,11		19,29

Die Röntgenanalyse wurde nach der Methode von Debye-Scherer ausgeführt. Da es sich bei dem Anlagerungsprodukt um eine hygro-

skopische Substanz handelte, so mußte diese besonders sorgfältig und schnell in dem oben beschriebenen Menzelschen Pulverapparat zerrieben werden. Als Substanzträger für die Aufnahme dienten Markröhrchen von ~ 1,0 mm ø. In diese wurde dann möglichst schnell die feingepulverte Substanz gebracht und eingeschmolzen. Die Röntgenstrahlen für die Strukturanalyse lieferte eine Eisenröhre. Die ausgemessenen Linien sind aus der Tabelle S. 39 zu entnehmen.

Das erhaltene Produkt stellt eine weiße, krystalline, an der Luft nicht rauchende, langsam zerfließende Masse dar, die sich in Wasser leicht und unter starker Erwärmung auflöst. Die analytischen Reaktionen dieses Präparates auf Phosphorsäure mit Silbernitrat ergaben einen weißen Silberphosphat-Niederschlag. Das Vorhandensein von noch reaktionsfähigem Schwefeltrioxyd wurde durch das chemische Verhalten gegenüber Pyridin bzw. Ammoniak festgestellt. Schüttelt man etwa 20 mg des Anlagerungsproduktes mit einer wäßrigen eisgekühlten Pyridin-Lösung, dann erhält man das Schwefeltrioxyd-Additionsprodukt an Pyridin $C_5H_5 \cdot \overset{+}{N}\, SO_2 \cdot \overset{-}{O}$, das durch Alkali leicht zu dem gelb-braun gefärbten Enolat des Glutaconaldehyds aufgespalten wird. Nach darauffolgendem Schütteln mit Anilin und Ansäuern mit konz. Salzsäure erhält man dann einen charakteristisch rotgefärbten, krystallinen Niederschlag des Glutaconaldehyddianil-Hydrochlorids. Aehnlich sulfonierend wirkt das Anlagerungsprodukt auch auf Ammoniak ein. Trägt man etwa 50 mg in 10 ccm eisgekühltes 20-proz. Ammoniak-Wasser ein, schüttelt etwa 5 Minuten unter Kühlung mit Eiswasser und kocht dann kurz auf, so kann man in der Lösung Amidosulfonsäure nachweisen. Zu diesem Zweck säuert man die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure an, fällt Sulfat mit überschüssigem Bariumchlorid und gibt zum Filtrat Ammonnitrit-Lösung hinzu. Hierbei erhält man eine starke Nachfällung von Bariumsulfat, die von der bei der Zersetzung der Amidosulfonsäure mit Nitrit entstandenen Schwefelsäure herrührt.

Thermischer Abbau des Reaktionsgemisches

$$2\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5$$

0,4492 g des Gemisches $2\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5$

($K_4P_2O_7$: 0,1828 g; SO_3 Aufnahme: 0,2664 g) wurden im Platinschiffchen in einer elektrisch geheizten Fischerschen Trockenpistole,

deren beheizter Teil aus Quarz bestand, im Vakuum erhitzt. Zur Absorption des freiwerdenden Schwefeltrioxydes wurde ein Gemisch von Kaliumpyrophosphat (als SO_3-bindende Substanz) und Phosphorpentoxyd (als Trockenmittel) verwendet. Das erhitzte Präparat schmolz bei ungefähr 200° zusammen und gab unter Blasenwerfen Schwefeltrioxyd ab. Man erhitzte eine gewisse Zeit lang, wobei die Temperatur gesteigert wurde, und ließ erkalten. Es blieb eine glasähnliche Masse zurück.

Versuch I.

($K_4P_2O_7$: 0,1828 g; SO_3-Aufnahme: 0,2664 g)
(6,02 Moll. SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$)

Zeit[1]	Temp.	noch vorhandenes SO_3 in Moll.	in mg
1 Stunde	200°	3,58	158,3
1 Stunde	250°	3,05	135,0
1½ Stunde	310°	2,54	112,4
½ Stunde	310°	2,53	111,8
1 Stunde	330°	2,41	106,6
1 Stunde	400°	2,02	89,4
2 Stunden	400°	1,87	82,6
1 Stunde	500°[2]	2,00	88,4
1 Stunde	600°	1,60	70,6
2 Stunden	600°	1,47	65,0

Versuch II.

0,1730 g $2\,K_2S_2O_{10} + P_2O_5$ ($K_4P_2O_7$: 0,0701 g; SO_3-Aufnahme: 0,1029 g)
(6,06 Moll, SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$).

Zeit[1]	Temp.	noch vorhandenes SO_3 in Moll.	in mg
1 Stunde	400°	2,01	34,2
1 Stunde	400°	2,00	33,9
3 Stunden	400°	1,84	31,2
3 Stunden	400°	1,34	22,8
1 Minute	geglüht	0,87	14,7
1 Minute	geglüht mit $(NH_4)_2CO_3$	0,79	13,4
1 Minute	geglüht	0,48	8,2

1. Die Zeitangabe ist so zu verstehen, daß das jeweils erhaltene Präparat um den angegebenen Zeitabschnitt weiter erhitzt wurde.

2. Bei diesem Versuch hatte das Präparat nach dem Erhitzen, über Nacht in der Trockenpistole gestanden, ehe es zur Wägung kam.

Von dem mit Ammoniumcarbonat geglühten Endprodukt des Versuches II wurde eine Schwefelbestimmung gemacht:

gefunden: 23,0 mg $BaSO_4$ oder 7,9 mg SO_3 statt (s. Tab. Versuch II) 8,2 mg SO_3.

Auch von einem eine Stunde lang bei 400° erhitzten Präparat, das dem Gewicht nach noch zwei Moll. Schwefeltrioxyd enthielt, wurde eine Schwefelbestimmung gemacht,

$K_4P_2O_7$: 0,1300 g; SO_3-Aufnahme: 0,1908 g
(6,06 Moll. SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$),

eine Stunde lang im Vakuum auf 400° erhitzt; SO_3-Gehalt: 64,9 mg (2,06 Moll. SO_3/1 Mol. $K_4P_2O_7$).

0,1949 g Substanz; 0,1804 g $BaSO_4$.

(Fällung kam erst nach längerem Kochen.)

gef.: S 12,7%; 2 KB_3PO_3 + $K_2S_2O_7$ ber.: S 13,08%.

Da diese Bestimmungen mit den in den Substanzen noch vorhandenen Schwefel-Werten übereinstimmen, kann nur Schwefeltrioxyd, nicht aber Phosphorpentoxyd flüchtig gegangen sein.

Das bei 400° erhaltene Produkt mit zwei Moll. Schwefeltrioxyd, das als ein Gemisch von zwei Moll. Kaliummetaphosphat und einem Mol. Kaliumpyrosulfat anzusehen ist, wirkt auf Pyridin in der gleichen Weise, wie bei dem Pyrophosphat-Anlagerungsprodukt näher beschrieben wurde, sulfonierend ein. Der gleiche, dort ebenfalls beschriebene Reaktionsverlauf mit Ammoniak-Wasser, bei dem sich Amidosulfonsäure bildet, ist hier nicht nachzuweisen, da sich in der Lösung des Gemisches eigenartige Erscheinungen der Fällungsverhinderung von Bariumsulfat bemerkbar machen.

Wird das fragliche Produkt in Wasser aufgelöst, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid-Lösung versetzt, so fällt zunächst kein Bariumsulfat aus. Selbst nach längerem Kochen und Stehenlassen der Lösung zeigt sich nur eine geringe Sulfat-Fällung, die aber in keinem Verhältnis zu der vorhandenen Schwefelsäure steht. Wird die mit Bariumchlorid versetzte saure Lösung ammoniakalisch gemacht, so erhält man gleich eine starke Fällung von Bariumsulfat und -phosphat, die beim Ansäuern nur in dem Maße, wie Phosphat in Lösung geht, schwächer wird.

Die eben beschriebene Erscheinung des Nichtausfällens von Bariumsulfat wird nicht in gleicher Weise beobachtet, wenn zur Fällung des Sulfates festes Bariumchlorid direkt zur salzsauren Lö-

sung des Gemisches gegeben wird. Auch nach dem Kochen der salzsauren Lösung und anschließendem Versetzen mit Bariumchlorid-Lösung, verschwinden die Erscheinungen der Fällungsverhinderung.

Dem eben beschriebenen Gemisch ganz gleich verhält sich auch das, welches man durch Erhitzen von einem Mol. P_2O_5 und zwei Moll. $K_2S_2O_7$ oder einem Mol. P_2O_5 und zwei Moll. K_2SO_4 auf 400° erhält. Es wirkt auf Pyridin in bekannter Weise sulfonierend ein und zeigt beim Sulfat-Nachweis das oben erörterte Verhalten. Dieses läßt sich übrigens auch dann nachweisen, wenn man das nicht erst erhitzte Gemisch von einem Mol. P_2O_5 und zwei Moll. K_2SO_4 in Eiswasser löst, dem man zur Vermeidung einer hydrolytischen Spaltung noch Ammoniak zugibt.

Da gewöhnliches, durch Glühen von primärem Kaliumphosphat hergestelltes Metaphosphat auf Sulfat-Fällungen keine fällungsverhindernde Wirkung ausübt, ist wohl anzunehmen, daß sich bei den obigen Versuchen eine besondere Form des Metaphosphates gebildet hat, die für die dort auftretenden Erscheinungen verantwortlich gemacht werden muß. Die gleiche Form scheint auch zu entstehen, wenn unter denselben Bedingungen wie oben ein Mol. Phosphorpentoxyd und zwei Moll. Kaliumnitrat auf 400° erhitzt werden. (Die Trockenpistole enthielt hierbei als Absorptions- und Trockenmittel Schwefelsäure.)

$$P_2O_5 + 2\ KNO_3 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ NO_2 + O$$

P_2O_5: 0,2280 g; KNO_3: 0,3250 g

Gewichtsverlust gef.: 0,1745 g; ber.: 0,1740 g.

Die mit diesem Metaphosphat ausgeführten Versuche zeigen auf Sulfat die bekannten fällungsverhindernden Wirkungen.

Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Kaliummetaphosphat.

Das für die untenstehenden Versuche verwendete Kaliummetaphosphat wurde durch Glühen des primären Kaliumphosphates erhalten (P. gef.: 26,0%; ber.: 26,3%).

Bringt man das so hergestellte Metaphosphat fein gepulvert im Platinschiffchen in abgewogener Menge -- wie eingangs beschrieben — in das Reaktionsrohr und destilliert Schwefeltrioxyd hinein, so erwärmt sich das Metaphosphat und nimmt zunächst ein feuchtes Aussehen an. Nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen des Rohres auf 40° ist das Produkt im Schiffchen vollkommen zusammenge-

schmolzen. Das überschüssige Schwefeltrioxyd wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 80° im Vakuum in die vorgelegte Schwefelsäure getrieben. Unter starkem Blasenwerfen ging dabei die Schmelze in eine feste, weiße und krystalline Masse über.

Mehrere Versuche, die in der eben beschriebenen Art durchgeführt wurden, ergaben folgende Schwefeltrioxyd-Aufnahmen:

I. KPO_3: 0,1278 g; SO_3-Aufnahme: 0,1269 g (1,47 Moll. SO_3/1 Mol. KPO_3).
II. KPO_3: 0,0923 g; SO_3-Aufnahme: 0,0908 g (1,45 Moll. SO_3/1 Mol. KPO_3).
III. KPO_3: 0,1012 g; SO_3-Aufnahme: 0,0995 g (1,45 Moll. SO_3/1 Mol. KPO_3).
IV. KPO_3: 0,1422 g; SO_3-Aufnahme: 0,1455 g (1,51 Moll. SO_3/1 Mol. KPO_3).

Die Analysen wurden in der beim Pyrophosphat angegebenen Weise durchgeführt.

0,2547 g Substanz (Versuch I), auf 50 ccm aufgefüllt:
0,1465 g $BaSO_4$ (in 20 ccm); 0,7557 g $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ (in 20 ccm);

	gef.: %	$K_2S_3O_{10} + P_2O_5$	ber.: %
S	19,75		20,21
P	12,79		13,05

Die Röntgenanalyse, die auch hier in gleicher Weise wie beim Pyrophosphat-Schwefeltrioxyd-Reaktionsgemisch ausgeführt wurde, zeigte die typischen Linien des Kaliumdipyrosulfates (S. Tab. S. 39).

Das Produkt raucht an der Luft nicht, nimmt aber langsam Wasser auf. Mit Pyridin und Ammoniak reagiert es in gleicher Weise wie das analoge Schwefeltrioxyd-Reaktionsgemisch des Kaliumpyrophosphates. Mit Silbernitrat gibt es einen weißen Niederschlag.

Thermischer Abbau des Reaktionsgemisches $K_2S_3O_{10} + P_2O_5$.

Beim Erhitzen des Gemisches $K_2S_3O_{10} + P_2O_5$ auf 400° im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Kaliumpyrophosphat gibt es nach einer Stunde sein Schwefeltrioxyd bis auf 0,46 Moll. ab. Auch nach einer weiteren Stunde bei 400° hält es dieses noch fest. Das Produkt mit 0,46 Moll. Schwefeltrioxyd gibt mit Silbernitrat einen weißen Silberphosphat-Niederschlag, zeigt aber auf Pyridin keine sulfonierende Wirkung mehr.

Eine Schwefelbestimmung dieser 0,46 Moll. Schwefeltrioxyd enthaltenden Substanz ergab die erwartete Schwefelmenge und bewies so, daß kein Phosphorpentoxyd flüchtig gegangen war.

KPO_3: 0,0923 g; SO_3-Aufnahme: 0,0908 g
(1,45 Moll. SO_3/1 Mol. KPO_3).

Nach zweistündigem Erhitzen auf 400° noch vorhandenes SO_3: 0,0143 g
(0,23 Moll. SO_3/1 Mol. KPO_3).

0,0948 g von diesem Produkt wurden zur Schwefelbestimmung verwendet.

$BaSO_4$: 0,0401 g
gef.: S 5,81%; $4\,KPO \cdot SO_3$ ber. 5,81%

Beim Glühen des auf 400° erhitzten Präparates wird, wie die folgende Tabelle zeigt, schließlich das gesamte Schwefeltrioxyd abgespalten.

(KPO_3: 0,0679 g; SO_3-Aufnahme: 0,0668 g)
(1,45 Moll. SO_3/1 Mol. KPO_3).

Zeit[1]	Temp.	noch vorhandenes SO_3 in Moll.	in mg
1 Stunde	400°	0,20	9,1
½ Minute	geglüht	0,061	2,8
½ Minute	geglüht	0,026	1,2
½ Minute	geglüht	0,015	0,7

Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit tertiärem Kaliumorthophosphat.

Zur Reaktion wurde reinstes tertiäres Kaliumphosphat verwendet, welches zuvor nochmals geglüht wurde (P gef.: 14,3%; ber.: 14,6%).

Das in dem nach Menzel konstruierten Apparat möglichst unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit feingepulverte Kaliumorthophosphat

1. Die Zeitangabe ist so zu verstehen, daß das jeweils erhaltene Präparat um den angegebenen Zeitabschnitt weiter erhitzt wurde.

wurde in der üblichen Weise mit Schwefeltrioxyd zur Reaktion gebracht. Hierbei erwärmte es sich zunächst, wobei es ein feuchtes Aussehen annahm. Wie beim Meta- und Pyrophosphat ist auch hier das Reaktionsprodukt nach zweistündigem Erwärmen auf 40° klar geschmolzen. Das Ausheizen des überschüssigen Schwefeltrioxydes machte bei diesem Präparat insofern einige Schwierigkeit, als beim Abdestillieren aus der Schmelze deren Oberfläche leicht verkrustet. Dadurch kann dann infolge des weiter entweichenden Schwefeltrioxydes leicht Substanz aus dem Schiffchen geschleudert werden. Um dieses zu vermeiden, wurde das Schwefeltrioxyd erst eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur abgetrieben. Sodann wärmte man im Laufe von drei Stunden langsam auf 80° an. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist äußerlich den anderen Phosphat-Schwefeltrioxyd-Produkten vollkommen gleich.

Es wurden bei mehreren Versuchen folgende Schwefeltrioxyd-Aufnahmen festgestellt:

I. K_3PO_4: 0,0825 g; SO_3-Aufnahme: 0,1389 g. (4,47 Moll. SO_3/1 Mol. K_3PO_4).
II. K_3PO_4: 0,0557 g; SO_3-Aufnahme: 0,0948 g. (4,52 Moll. SO_3/1 Mol. K_3PO_4)
III. K_3PO_4: 0,1196 g; SO_3-Aufnahme: 0,1986 g. (4,41 Moll. SO_3/1 Mol. K_3PO_4).
IV. K_3PO_4: 0,1102 g; SO_3-Aufnahme: 0,1854 g. (4,47 Moll. SO_3/1 Mol. K_3PO_4).

Die Analysen, die in der vorher beschriebenen Weise gemacht wurden, ergaben folgende Werte:

0,2214 g Substanz (Versuch I) auf 50 ccm aufgefüllt: 0,1632 g $BaSO_4$ (in 20 ccm); 0,2678 g $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$ (in 20 ccm).

	gef.: %	$3\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5$	ber.: %
S	25,31		25,23
P	5,21		5,42

Die Röntgenanalyse wurde auch hier in der gleichen Weise wie beim Pyrophosphat ausgeführt. Die Auswertung des Diagramms s. Tab. S. 39.

Die chemischen Reaktionen des Orthophosphat-Reaktionsproduktes sind denen der entsprechenden anderen Phosphat-Schwefeltrioxyd-Reaktionsprodukte sehr ähnlich. So erhält man mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag und mit Pyridin und Ammoniak die entsprechenden Sulfonierungsreaktionen.

Thermischer Abbau des Reaktionsgemisches

$3\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5$.

Die Behandlung des Gemisches erfolgte wie in den früheren Fällen.

Versuch I.

(K_3PO_4: 0,1102 g; SO_3-Aufnahme: 0,1854 g)
(4,47 Moll. SO_3/1 Mol. K_3PO_4).

Zeit	Temp.	noch vorhandenes SO_3 in Moll.	in mg
½ Stunde	400°	2,18	90,5
1 Stunde	400°	1,996	82,9
1 Stunde	400°	1,59	65,9
1 Stunde	400°	1,40	58,3
1 Stunde	400°	1,22	50,7
1 Stunde	400°	1,05	43,6
½ Minute	geglüht	0,983	40,8
½ Minute	geglüht	0,896	37,2
½ Minute	geglüht	0,879	36,5

Versuch II.

(K_3PO_4: 0,1270 g; SO_3-Aufnahme: 0,2112 g)
(4,41 Moll. SO_3/1 Mol. K_3PO_4).

Zeit	Temp.	noch vorhandenes SO_3 in Moll.	in mg
1 Stunde	400°	1,98	94,9
1 Stunde	400°	1,77	84,9
3 Stunden	400°	1,22	58,3
½ Minute	geglüht	0,986	47,2
½ Minute	geglüht	0,928	44,4
½ Minute	geglüht	0,911	43,6
½ Minute	geglüht	0,892	42,7

Versuch III.

(K_3PO_4: 0,1521 g; SO_3-Aufnahme: 0,2551 g)
(4,45 Moll. SO_3/1 Mol. K_3PO_4).

Zeit	Temp.	noch vorhandenes SO_3 in Moll.	in mg
1 Stunde	400°	2,00	114,8
1 Stunde	400°	1,898	108,8
1 Stunde	400°	1,57	90,1

Schwefelbestimmung der bei Versuch III erhaltenen Substanz:

0,2422 g Substanz; 0,2655 g $BaSO_4$.

ge f.: S 15,06%; b e r.: S 14,90%.

Das eine Stunde lang bei 400° ausgeheizte Orthophosphat-Reaktionsprodukt gibt mit Silbernitrat-Lösung einen weißen Phosphat-Niederschlag. Pyridin und Ammoniak werden in bekannter Weise sulfoniert.

Die durch Zusammenschmelzen von Kaliumpyrosulfat bzw. Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd erhaltenen Produkte.

Da alle auf 400° erhitzten Schwefeltrioxyd-Phosphat-Reaktionsprodukte amorph waren, konnte die Röntgenanalyse zur Konstitutionsbestimmung nicht herangezogen werden. Um aber den angenommenen Verlauf der bei 400° stattfindenden Reaktionen:

$$\text{I.}\quad 2\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7 + 4\ SO_3$$
$$\text{II.}\quad 2\ K_2S_3O_{10} + 2\ P_2O_5 \longrightarrow 4\ KPO_3 \cdot SO_3 + 3\ SO_3$$
$$\text{III.}\quad 3\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ K_2S_2O_7 + 5\ SO_3$$

zu bestätigen, wurden die beiden Komponenten, $K_2S_3O_{10}$ und P_2O_5, jeweils im fraglichen Verhältnis in einem Platinschiffchen in der schon oben erwähnten Trockenpistole bei 400° zusammengeschmolzen. Aus eingangs erwähnten Gründen ging man aber nicht direkt vom Kaliumdipyrosulfat aus, sondern von dem einfachen Pyrosulfat. Letzters wurde durch Erhitzen von Kaliumpersulfat auf 250° (bis zur Gewichtskonstanz) hergestellt.[13]

Reaktion I.

$$2\ K_2S_2O_7 + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7 + 2\ SO_3$$

0,1300 g P_2O_5 wurden mit 0,4668 g $K_2S_2O_7$ zusammengeschmolzen.

Zeit		Abgabe an SO_3 in Moll.	in mg	noch vorh. SO_3 in Moll.
1 Stunde	400°	1,79	131,3	2,21
1 Stunde	400°	1,87	137,4	2,13
1 Stunde	400°	2,01	147,6	1,99
2 Stunden	400°	2,26	165,7	1,74
2 Stunden	400°	2,34	171,6	1,66
½ Minute	geglüht	3,09	226,7	0,91
½ Minute	geglüht	3,24	238,0	0,76

13. Elbs und Neher: Ch.-Ztg. 45, 1113 (1921); Agde und Alberti: Ch.-Ztg. 52, 229 (1928).

Die Schwefelbestimmung des geglühten Endproduktes ergab 0,1665 g $BaSO_4$.

g e f.: S 6,37%; b e r.: S 6,26%.

Die gleiche Umsetzung tritt auch bei Verwendung von Kaliumsulfat statt Pyrosulfat ein, entsprechend:

$$2\ K_2SO_4 + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + K_2S_2O_7$$

0,3613 g P_2O_5 wurden mit 0,8862 g K_2SO_4 zwei Stunden lang auf 400° erhitzt. Dabei schmolzen die beiden Komponenten zusammen; ihr Gewicht blieb konstant.

Reaktion II.

$K_2S_2O_7 + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ SO_3$
0,1006 g P_2O_5; 0,1776 g $K_2S_2O_7$.

Zeit		Abgabe an SO_3 in Moll.	in mg	noch vorh. SO_3 in Moll.
1 Stunde	400°	1,58	88,4	0,42
1 Stunde	400°	1,60	89,4	0,40
½ Minute	geglüht	2,00	111,9	—
½ Minute	geglüht	2,04	114,2	—
½ Minute	geglüht	2,06	115,3	—

Von dem geglühten Endprodukt wurde eine Phosphor-Bestimmung gemacht:

0,1629 g Substanz wurden in schwach salzsaurem Wasser gelöst und auf 50 ccm aufgefüllt. Nach Hydrolyse der Metaphosphorsäure wurden 0,9767 g $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$ (in 20 ccm) gefunden.

g e f.: P 25,85%; KPO_3 b e r.: P 26,28%.

Schwefelsäure konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

Reaktion III.

$3\ K_2S_2O_7 + P_2O_5 \longrightarrow 2\ KPO_3 + 2\ K_2S_2O_7 + 2\ SO_3$
0,0305 g P_2O_5; 0,1642 g $K_2S_2O_7$.

Zeit	Temp.	Abgabe an SO_3 in Moll.	in mg	noch vorh. SO_3 auf 1 Mol. u. 2 Moll. K_3PO_4 ber.	
1 Stunde	400°	1,84	31,7	2,08	4,16
1 Stunde	400°	1,96	33,7	2,02	4,04
3 Stunden	400°	3,24	55,7	1,38	2,76
½ Minute	geglüht	4,16	71,6	0,92	1,84
½ Minute	geglüht	4,23	72,9	0,89	1,77
	mit $(NH_4)_2CO_3$				
½ Minute	geglüht	4,29	73,9	0,85	1,71

Schwefelbestimmung des geglühten Endproduktes.

0,1208 g Substanz; 0,0826 g $BaSO_4$

g e f.: S 9,39%; b e r.: 9,73%.

Da die bei 400° aus einem Mol. Phosphorpentoxyd und zwei bzw. drei Moll. Kaliumpyrosulfat entstehenden Gemische 2 KPO_3 + $K_2S_2O_7$ bzw. 2 KPO_3 + 2 $K_2S_2O_7$ beim Glühen noch über den Zerfall des Pyrosulfates zu Sulfat hinaus Schwefeltrioxyd abgeben, so sollten sich entsprechende Mischungen aus gewöhnlichem Kaliummetaphosphat mit Kaliumpyrosulfat beim Glühen genau so verhalten. In gleichen Zeiten wie dort ergeben sich auch hier dieselben Glühverluste.

2 KPO_3 + $K_2S_2O_7$ glühen:
(0,1319 g KPO_3; 0,1422 g $K_2S_2O_7$).

Zeit	Temp.	Gew.-Verlust in mg	noch vorh. SO_3 in Moll.
½ Minute	geglüht	44,6	1,0
½ Minute	geglüht	51,3	0,86
½ Minute	geglüht	58,3	0.7

2 KPO_3 + 2 $K_2S_2O_7$
(0,1502 g KPO_3; 0,3234 g $K_2S_2O_7$).

Zeit	Temp.	Gew.-Verlust in mg	noch vorh. SO_3 in Moll.
½ Minute	geglüht	97,8	2,085
½ Minute	geglüht	115,2	1,73
½ Minute	geglüht	119,1	1,66

Das chemische Verhalten aller dieser durch Zusammenschmelzen erhaltenen Produkte stimmt mit dem der entsprechenden bei 400° ausgeheizten Schwefeltrioxyd - Phosphat - Reaktionsprodukte vollkommen überein. Sie sind ebenfalls amorph und die sulfonierende Wirkung auf Pyridin und Ammoniak ist auch hier vorhanden. Weiter zeigt das Schmelzprodukt P_2O_5 + 2 K_2SO_4 genau die gleichen Fällungsverhinderungen, die schon beim Pyrophosphat besprochen wurden.

Läßt man auf die beiden auf verschiedene Art hergestellten Produkte 2KPO_3 + $K_2S_2O_7$, die entweder durch Zusammenschmelzen des Gemisches P_2O_5 + 2 K_2SO_4 bei 400° oder durch Erhitzen des

bei der SO_3-Anlagerung an Pyrophosphat erhaltenen Produktes $2\ K_2S_3O_{10} + P_2O_5$ auf 400° entstehen, in der bekannten Weise erneut Schwefeltrioxyd einwirken, so kommt man wieder zu einer Aufnahme von fast vier Moll. Schwefeltrioxyd. Es wurden hierzu die beiden folgenden Versuche ausgeführt:

I. 0,3515 g ($P_2O_5 + 2\ K_2SO_4$), bei 400° zusammengeschmolzen: SO_3-Aufnahme 0,1999 g, entsprechend 3,5 Moll. SO_3.

II. 0,1466 g $K_4P_2O_7$, 0,2151 g SO_3-Aufnahme (6,06 Mol. SO_3 1 Mol. $K_4P_2O_7$).

Dieses Produkt hatte nach einer Stunde Erhitzen auf 400° noch 0,0739 g SO_3-Gehalt ($2\ KPO_3 + K_2S_2O_7$).

Erneute Reaktion mit Schwefeltrioxyd: SO_3-Aufnahme 0,2004 g, das sind 3,7 Moll. SO_3.

Die beiden so erhaltenen Reaktionsprodukte hatten im ganzen etwas weniger als 6 Moll. (5,7 bzw. 5,5 Moll.) Schwefeltrioxyd aufgenommen, und zwar wohl deswegen, weil die Schmelzprodukte vor der Umsetzung nicht gepulvert wurden und daher als glasige Massen nicht vollständig durchreagieren konnten.

Die beiden Produkte mit insgesamt nicht ganz sechs Moll. Schwefeltrioxyd zeigen die Röntgeninterferrenzen des Kaliumdipyrosulfates. Das Röntgendiagramm s. Tab. S. 39.

Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Natriumcarbonat.

Natriumcarbonat, welches bei 300° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, brachte man fein gepulvert im Platinschiffchen in das Reaktionsrohr. Darin wurde es vor der Reaktion nochmals eine Stunde lang bei 120° im Vakuum in Verbindung mit eisgekühlter 96-proz. Schwefelsäure zur Trocknung belassen. Dann wurde Schwefeltrioxyd hineindestilliert. Das Carbonat erwärmte sich dabei, zeigte aber sonst keine sichtbare Reaktion. Es wurde noch vier Stunden lang bei 40° dem Schwefeltrioxyd ausgesetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das überschüssige Schwefeltrioxyd wurde darauf im Verlauf von drei Stunden bei 80° entfernt. Beim Herausnehmen des Produktes aus dem Rohr sah es kaum verändert aus. Es rauchte nicht, nahm aber, wie die anderen Schwefeltrioxyd-Reaktionsprodukte, beim Stehen an der Luft Feuchtigkeit auf. In Wasser löste es sich unter Erwärmung auf, zeigte aber keine Kohlendioxyd-Entwicklung.

Unter Berücksichtigung der bei der Reaktion flüchtig gegangenen Kohlensäure wurden folgende Schwefeltrioxyd-Aufnahmen ermittelt:

I. 0,2132 g Na_2CO_3: 0,2401 g Gewichtszunahme und 0,0885 g CO_2-Verlust, also 0,3286 g (2,04 Moll.) SO_3.

II. 0,1708 g Na_2CO_3: 0,1893 g Gewichtszunahme und 0,0709 g CO_2-Verlust, also 0,2602 g (2,02 Moll.) SO_3.

Die chemischen Reaktionen und die Analyse ergaben eindeutig das Vorliegen von Natriumpyrosulfat.

0,4533 g Substanz (Versuch I) auf 50 ccm aufgefüllt; 0,1142 g Na_2SO_4 (in 20 ccm), 0,3766 g $BaSO_4$ (in 20 ccm).

0,3601 g Substanz (Versuch II) auf 50 ccm aufgefüllt; 0,3014 g $BaSO_4$ (in 20 ccm).

	gef.: %	$Na_2S_2O_7$	ber.: %
S	28,53; 28,74	S	28,88
Na	20,38	Na	20,71

Um zu vermeiden, daß beim Hineindestillieren des Schwefeltrioxydes in das Reaktionsrohr aus dem Oleum etwa mitgerissene Schwefelsäure die Kohlensäure des Carbonates in Freiheit setzte, wurde in Versuch II die eingangs beschriebene Vorlage V (s. Fig. S. 21) noch vor die Apparatur geschaltet. Aus der Vorlage wurde das Schwefeltrioxyd in die Retorte a destilliert und dort kondensiert. Dann erst ließ man es langsam bei 50° in das Reaktionsrohr hineindestillieren. Aber auch hier bekam man, unter den sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie oben (s. Versuch II) Natriumpyrosulfat.

Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Kaliumcarbonat.

Das bei 300° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete und im Menzelschen Apparat fein gepulverte Kaliumcarbonat wurde im Reaktionsrohr in bekannter Weise mit Schwefeltrioxyd zur Reaktion gebracht. Es erwärmte sich dabei zunächst und nahm dann ein feuchtkrümeliges Aussehen an. Nach einstündiger Reaktionsdauer bei 55° war das Präparat zusammengesintert, wobei es sich teilweise von der Glaswand des Schiffchens abhob. Das Produkt wurde noch drei Stunden lang bei 55° dem Schwefeltrioxyd zur Reaktion überlassen und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darauf wurde es drei Stunden lang bei 80° ausgeheizt. Bei den

Versuchen. die in der eben beschriebenen Weise ausgeführt wurden, hatte das Kaliumcarbonat folgende Mengen Schwefeltrioxyd aufgenommen:

I. 0,1007 g K_2CO_3: 0,1506 g Gewichtszunahme und 0,0321 g CO_2-Verlust, also 0,1827 g (3,13 Moll.) SO_3.

II. 0,1581 g K_2CO_3: 0,2316 g Gewichtszunahme und 0,0503 g CO_2-Verlust, also 0,2819 g (3,08 Moll.) SO_3.

Berücksichtigt man, daß auch hier bei der Reaktion die gesamte Kohlensäure flüchtig gegangen ist, so erhält man Schwefeltrioxyd-Aufnahmen von rd. 3 Moll. (3,13 bzw. 3,08) pro Mol. K_2CO_3).

0,2513 g Substanz (Versuch I) auf 50 ccm aufgefüllt; 0,2099 g $BaSO_4$ (in 20 ccm).

gef.: S 28,68%; $K_2S_3O_{10}$ ber. S 28,78%

Die Ergebnisse der Röntgenanalyse s. Tab. S. 39.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt bildet eine weiße, hygroskopische Masse, die auf Pyridin und Ammoniak sulfonierend einwirkt und beim Lösen in Wasser keine Kohlendioxyd-Entwicklung zeigt.

Während Natriumpyrosulfat aus dem Carbonat ohne Schwierigkeit zu erhalten ist, reagiert Natriumsulfat, wie besondere Versuche ergaben, bei den oben genannten Temperaturen nur unvollkommen mit Schwefeltrioxyd.

0,1273 g Na_2SO_4 : 0,0241 g (0,34 Moll.) SO

Umsetzungen von Schwefeltrioxyd mit Kaliumdithionat und Kaliumthiosulfat.

Kaliumdithionat wurde in bekannter Weise fünf Stunden lang bei 35° mit Schwefeltrioxyd zur Reaktion gebracht und darauf drei Stunden lang bei 60° ausgeheizt. Es zeigte nach dem Umsatz keine sichtbare Veränderung, hatte sich aber, wie aus dem SO_2-Nachweis in der Apparatur hervorging, zersetzt.

0,1029 g $K_2S_2O_6$: 0,0450 g Gewichtszunahme d. s. unter Berücksichtigung des SO_2-Verlustes 0,0727 g (2,1 Moll.) SO_3.

Bei der Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Kaliumthiosulfat wurde zunächst Schwefel ausgeschieden, der mit überschüssigem Schwefeltrioxyd unter Bildung des Sesquioxydes reagierte. Danach erfolgte bei der angewandten Temperatur die Oxydation des Schwe-

fels durch das Schwefeltrioxyd zum Schwefeldioxyd. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden bei 40° wurde das überschüssige Schwefeltrioxyd durch zweistündiges Erhitzen auf 80° entfernt. Es blieb schließlich eine weiße an der Luft nicht rauchende Masse zurück. Flüchtiggegangenes Schwefeldioxyd wurde auch hier in der Apparatur nachgewiesen.

0,2728 g $K_2S_2O_8$: 0,2207 g Gewichtszunahme d. s. unter Berücksichtigung des SO_2-Verlustes, 0,3588 g (3,13 Moll.) SO_3.

Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Kaliumpersulfat.

Das fein gepulverte und 24 Stunden lang im Exsikkator über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknete Kaliumpersulfat wurde in der bekannten Apparatur mit Schwefeltrioxyd zur Reaktion gebracht. Hierbei reagierten die beiden Komponenten bei 40° unter starker Gasentwicklung miteinander. Nach einer Stunde bildete das Produkt im Schiffchen eine klare Schmelze, die dann erstarrte. Das überschüssige Schwefeltrioxyd wurde darauf zehn Stunden lang bei 40° abgesaugt. Das Präparat wurde aus dem Reaktionsrohr, in dem beim Oeffnen keine Schwefelsäurenebel vorhanden waren, im Wägeröhrchen zur Wägung gebracht.

0,1735 g $K_2S_2O_8$: 0,0500 g Gewichtszunahme und 0,0103 g O-Verlust, also 0,0603 g (1,17 Moll.) SO_3.

Das Produkt rauchte an der Luft nicht. Es war hygroskopisch und gab keine Persulfat-Reaktion.

Um zu vermeiden, daß sich das Kaliumpersulfat etwa durch Reaktionswärme zersetzen könnte, wurde das Reaktionsrohr an der Stelle, wo sich das Schiffchen mit der Substanz befand, mit Wasser von 16° gekühlt. Das für die Reaktion verwandte Schwefeltrioxyd wurde diesmal auch, wie schon beim Natriumcarbonat beschrieben, durch doppelte Destillation gereinigt. Das Persulfat zeigte nach einiger Zeit eine schwache Gasentwicklung, die aber allmählich stärker wurde. Im Verlauf von einer Stunde war der Schiffcheninhalt klar geschmolzen und nach einer weiteren Stunde hatte sich die Schmelze in eine feuchtkrümelige Masse verwandelt, die keine Gasentwicklung mehr zeigte. Nach dieser Reaktionsdauer wurde das überschüssige Schwefeltrioxyd dreißig Stunden lang bei 19° über 95-proz. eisgekühlter Schwefelsäure abgesaugt. Letztere wurde nach den ersten sechs Stunden, als das Schwefeltrioxyd im Reaktionsrohr schon fast ganz verschwunden war, einmal erneuert. Das

erhaltene Produkt wurde möglichst schnell aus dem Reaktionsrohr in ein bereitgestelltes Wägeröhrchen gebracht. Hierbei zeigte das Präparat zunächst keine merkliche Nebelbildung, auch das Reaktionsrohr war nur mit einem Hauch eines Schwefelsäurenebels gefüllt. Die Gewichtsaufnahme ergab:

0,2301 g $K_2S_2O_8$: 0,1592 g Gewichtszunahme und 0,0136 g O-Verlust, also 0,1728 g (2,53 Moll.) SO_3.

Eine Probe der Substanz, die jetzt, an die Luft gebracht, rauchte, wurde schnell in dem Menzelschen Apparat feingepulvert

Röntgenaufnahmen
(mit Eisenröhre).

$K_2S_3O_{10}$	$K_4P_2O_7 + 6\ SO_3$	$K_4P_2O_7 + 6\ SO_3$ 1 Stunde 400° $+ 3{,}5\ SO_3$	$2\ K_2SO_4 + P_2O_5$ 1 Stunde 400° $+ 3{,}7\ SO_3$	$KPO_3 + 1{,}5\ SO_3$	$K_3PO_4 + 4{,}5\ SO_3$	$K_2CO_3 + 5\ SO_3$	$K_2S_2O_8 + 2{,}5\ SO_3$
zu Seite:	24	35	35	28	30	37	40
2,70	2,72	2,70	2,70	—	2,77	—	—
2,99	2,98	2,99	2,99	—	2,99	—	2,94
3,28	3,29	—	—	3,25	3,26	—	—
3,37	3,39	3,34	3,40	—	3,35	3,40	3,39
3,55	3,57	—	—	3,55	3,58	—	—
3,70	3,74	3,70	3,74	—	3,72	3,73	3,70
—	—	—	—	—	3,92	—	—
4,32	4,39	—	—	—	4,35	4,35	4,35
4,50	—	—	—	—	—	—	—
4,60	4,64	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	5,05	—	5,05
5,35	—	—	—	—	5,32	—	—
5,45	—	—	—	—	—	—	5,45
5,64	—	—	—	—	5,65	5,65	—
6,24	6,25	6,20	6,25	—	—	6,29	—
—	—	—	—	—	6,75	6,75	—
6,88	—	6,85	—	—	—	6,89	—
8,40	—	—	—	—	8,37	—	—
8,82	—	—	—	—	—	—	—
8,96	—	—	—	—	—	—	—
9,25	9,25	9,27	9,27	—	9,25	9,25	9,25
9,95	9,90	—	9,92	—	9,95	9,95	—

und zur Röntgenanalyse in ein Markröhrchen gebracht und eingeschmolzen. Das Röntgendiagramm zeigte auch hier wieder die typischen Linien des Kaliumdipyrosulfates (s. Tab. S. 39). Das übrige Präparat wurde im Vakuum über Wasser hydrolysiert. Aber auch diesmal konnte kein aktiver Sauerstoff nachgewiesen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Paul Baumgarten, von dem ich die Anregung zu dieser Arbeit erhalten habe, spreche ich für die großzügige und wertvolle Förderung meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 2. Mai 1911 bin ich, Carl Brandenburg, als Sohn des verstorbenen Musiklehrers Paul Brandenburg und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Emmrich in Angermünde geboren. Nach Besuch der Vorschule in Berlin-Hermsdorf trat ich in das Realgymnasium daselbst ein. Das Abiturientenexamen bestand ich an der Schinkel-Oberrealschule in Berlin. Nach einer praktischen Ausbildung als Praktikant zur Vorbereitung für den Maschinenbau begann ich an der Universität zu Berlin Chemie zu studieren. Dort legte ich im Sommersemester 1933 das erste und im Wintersemester 1936/37 das zweite Verbandsexamen ab. Seitdem arbeitete ich an meiner Doktorarbeit.